



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Universitätsbibliothek Paderborn

Forschungsbericht

Gesamthochschule Paderborn

Paderborn, 1.1976 - 2.1977/78(1979)

C. 13 Fachbereich 13 (Naturwissenschaften II)

urn:nbn:de:hbz:466:1-31285

C. 13 FACHBEREICH 13
NATURWISSENSCHAFTEN II (CHEMIE)

Personalbestand: 5 o.Prof., 2 Wiss. Räte u. Prof.,
2 apl. Prof., 8 FHL-Prof., 27 Wiss. Mitarb., davon
8 aus Drittmitteln finanziert

Die Forschungsaktivitäten des Fachbereichs Naturwissenschaften II betreffen die Gebiete: Anorganische und Analytische Chemie, Organische Chemie und Biochemie, Physikalische Chemie, Technische Chemie sowie Chemie und Didaktik der Chemie. Seit Bezug des Neubaus im Jahr 1977 und Abschluß der Erstausrüstung sind die Grundlagen für eine intensive Forschung und eine effektive Studentenausbildung gelegt. Engpässe treten bei der Personalsituation auf. Weiter sind gezielte personelle und finanzielle Verbesserungen für bestimmte Forschungsvorhaben erforderlich.

Über 50 % der Forschungsprojekte konnten durch Drittmittel finanziert werden, jeweils etwa zur Hälfte durch den Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft. Seit 1974 findet allwöchentlich das Chemische Kolloquium statt. Im Berichtszeitraum wurden ca. 70 namhafte Wissenschaftler aus dem In- und Ausland zu Vorträgen eingeladen. Mehrere Arbeitsgruppen des Fachbereichs sind an den fachbereichsübergreifenden Forschungsschwerpunkten "Zwischenmolekulare Wechselwirkungen in anisotroper Materie" und "Membranforschung" beteiligt. Vier Doktoranden promovierten im Berichtszeitraum.

1. ALLGEMEINE, ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE

Arbeitsgruppe Sellmann

Der neben der Photosynthese wichtigste synthetische Grundprozeß der Natur ist die N_2 -Fixierung. Dieser Prozeß liefert die stickstoffhaltigen Bausteine für

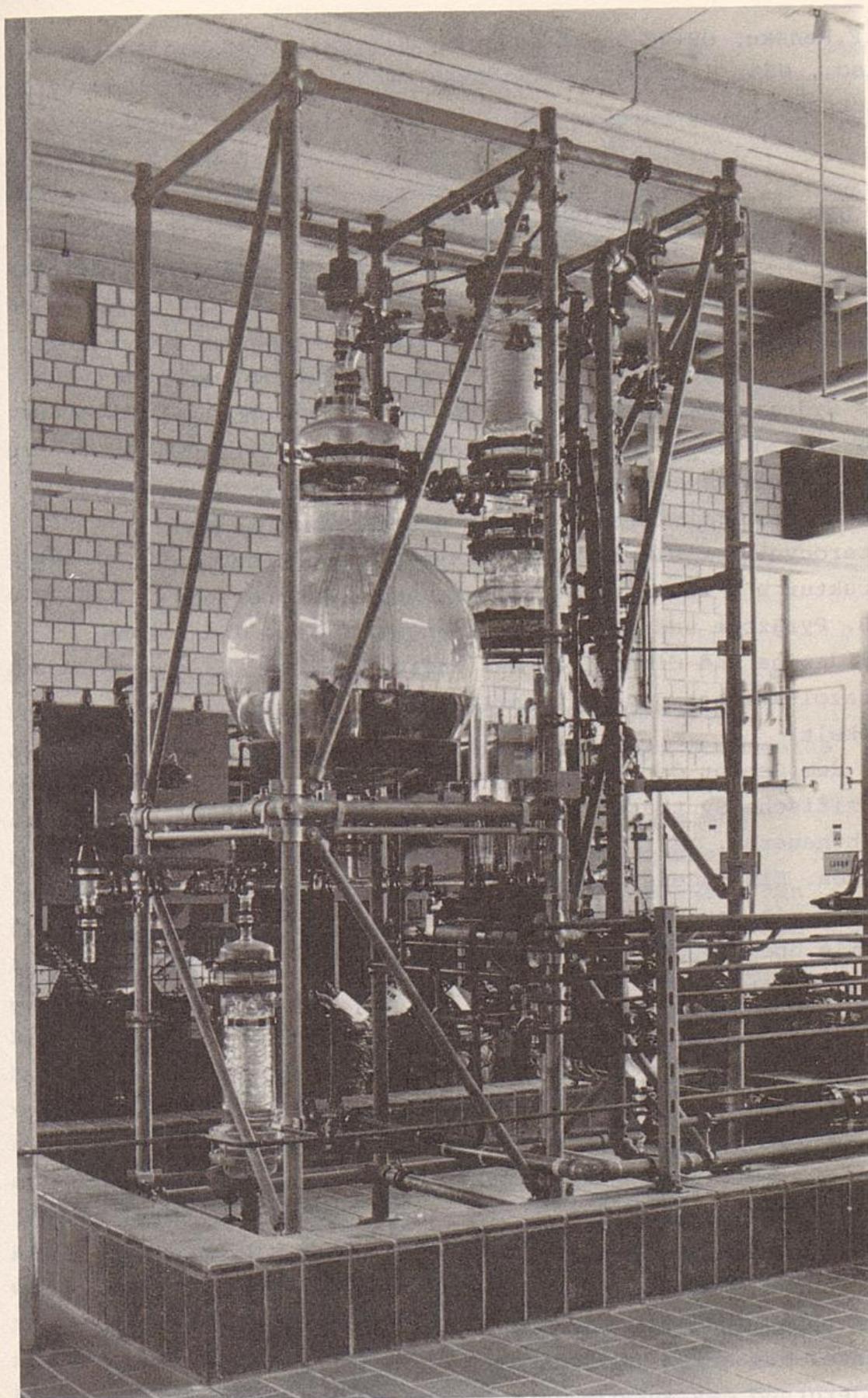
den Aufbau der pflanzlichen und tierischen Organismen, z.B. Aminosäuren, Proteine und Nucleinsäuren. Quelle des Stickstoffs in diesen Verbindungen ist das N_2 -Molekül des Luftstickstoffs, das normalerweise chemisch inert ist und technisch nur bei hohen Temperaturen und Drucken (z.B. $500^\circ C$ und 200 bar) chemisch angegriffen werden kann, in der Natur mit Hilfe von Enzymen, den Nitrogenasen, jedoch bei Raumtemperatur und Normaldruck zu Ammoniak reduziert wird. Die z.B. in Bakterien - die Knöllchenbakterien der Lupinen sind die bekanntesten - und Blaualgen vorkommenden, in ihrer Struktur und Wirkungsweise aber bislang unaufgeklärten Nitrogenasen enthalten Eisen und Molybdän; diese Übergangsmetalle sind wahrscheinlich Bestandteile der aktiven Zentren und aktivieren das bei Normalbedingungen chemisch inerte N_2 -Molekül.

Ziele der diesbezüglichen Forschungsarbeiten sind Synthesen von Modellverbindungen, die Reaktionen des N_2 -Moleküls unter Normalbedingungen katalysieren, die Aufklärung des molekularen Mechanismus der N_2 -Fixierung und darüber hinausgehend die grundlegende Untersuchung homogenkatalytischer Prozesse von kleinen Molekülen wie CO , CH_4 , NH_3 und H_2 . Da die katalytisch wirksamen Modellverbindungen häufig nur in geringsten Mengen erhältlich und extrem thermolabil sind, ist gleichzeitig die Entwicklung neuer massenspektrometrischer, chromatographischer und elektrochemischer Analysenmethoden erforderlich.

Arbeitsgruppe Marsmann

Es werden Probleme aus dem Gebiet siliciumorganischer Polymere bearbeitet dem dem Ziel, diese auf Eignung als Silikonmaterial hin zu untersuchen. In diesem Zusammenhang werden auch Mechanismen der Bildung und der Gleichgewichte innerhalb derartiger Polymere und Monomere untersucht. Hauptsächliches Hilfsmittel für diese Studien ist die ^{29}Si -Kernresonanz.

Zusammenarbeit mit anderen Forschergruppen: G.Huttner, Röntgenstrukturanalysen, Universität Konstanz;



Halbtechnische Reaktoren in der Technischen Chemie und Chemischen Verfahrenstechnik

R.F.Fenske, UV-PE-Spektroskopie, University of Madison, Wisc., USA; H.Binder, ESCA-Spektroskopie, Universität Stuttgart

2. ORGANISCHE CHEMIE UND BIOCHEMIE

Arbeitsgruppe Sucrow

Die Forschungsaktivitäten im Bereich der präparativen organischen Chemie erstrecken sich auf Heterocyclen aus Hydrazinen und auf Steroide. Reaktion von Alkylhydrazinen mit β -Dicarbonyl- oder Acetylenverbindungen ergibt Enhydrazine, deren Struktur und Reaktivität untersucht werden. Aus den Enhydrazinen können Heterocyclen vielerlei Art erhalten werden, deren Struktur und Reaktivität weiter untersucht werden, z.B. Pyrazole und deren Hydrierungsprodukte, Indazolone, Pyridazine und Cinnoline. Aus Indazolchinonen werden Pyrazol-Analoga des Antibiotikums Mitomycin C entwickelt.

Auf dem Gebiet der Steroide wurde die stereospezifische Synthese von Phytosterin-Seitenketten nach neueren, rationelleren Prinzipien wieder aufgenommen. Ein anderes Projekt befaßt sich in Zusammenarbeit mit den Untersuchungen der physikalischen Chemie über mesomorphe Phasen mit der stereospezifischen Totalsynthese des enantiomeren Cholesterins. Eng hiermit verwandt sind die Bemühungen der fachbezogenen Arbeitsgruppe Minas-Murawski-Sucrow, neuartige Substanzen des Perhydrophenanthren-Typs mit flüssigkristallinen Eigenschaften zu synthetisieren.

Arbeitsgruppe Schlimme

Der Transport der Adeninnucleotide (ATP, ADP) durch die innere Membran von Mitochondrien ist carrier-katalysiert und als Schlüsselprozeß im Energiestoffwechsel der aerob lebenden Zelle anzusetzen. Im Vordergrund des Interesses steht die Substratspezifi-

tät des Carriers im membranintegrierten sowie im isolierten Zustand. Zu diesem Zweck werden Adenin-nucleotidanaloga gesetzt. Ziel der Untersuchungen ist eine topochemische "Kartierung" des Bindungs- und Katalysezentrums des Adennucleotidcarriers. Darüberhinaus werden Dinucleosid-phosphate synthetisiert und auf ihre antimetabolische Wirkung in nucleotid-abhängigen zellulären Vorgängen geprüft. Dabei interessieren insbesondere Inhibitoren des Nucleosidtriphosphatstoffwechsels im mitochondrialen Intermembranraum sowie Coenzymantimetabolite, die es gestatten, dem Gesamtkomplex der zellulären Energiekonservierung einer separaten experimentellen Untersuchung in situ zugänglich zu machen. Daneben werden die Syntheseprodukte auf cytostatische und toxische Eigenschaften geprüft.

Arbeitsgruppe Seela

Neben den genetisch determinierten Ribonucleosiden sind in den letzten Jahren eine Reihe seltener Nucleoside entweder als Bestandteile von Biopolymeren oder monomer als Nucleosid-Antibiotika isoliert worden. Da diese Substanzen nur in äußerst geringen Mengen vorkommen, jedoch außergewöhnliche Wirkungen besitzen, untersuchen wir die Synthese von seltenen Nucleosiden und Nucleosid-Antibiotika. Speziell befassen wir uns mit Pyrrolo[2,3-d]-pyrimidin-Nucleosiden der Ribo- und Arabinonucleosid-Reihe im Hinblick auf antibiotische und virostatistische Aktivität und erarbeiten neue Verfahren zur Verknüpfung von Kohlenhydratresten und Nucleobase. Neben der Darstellung dieser Monomeren untersuchen wir die Immobilisierung biologisch aktiver Naturstoffe an hochmolekularen Trägersubstanzen. Aus der Vielzahl der Nucleoside werden Antibiotika wie Nebularin und krebshemmende Verbindungen wie Tubercidin an Polymere gebunden. Mit dem System Adenosin-Desaminase/polymergebundenes Nucleosid untersuchen wir sowohl physikalisch-chemische als auch biologische Parameter bei der Wechselwirkung eines hoch-

molekularen Enzyms mit einem matrixgebundenen Bindungs-partner. Bei der Immobilisierung von Antibiotika benutzen wir Spacer-Reste mit Peptidstruktur, die enzymatisch abbaubar sind und mit denen die Pharmakokinetik eines Antibiotikums gesteuert werden kann.

Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen:

Institut für Organische Chemie der TU Berlin

Bohlmann); Dept. of Nutrition and Food Science, University of Arizona, Tucson (Kirchner); Dept.

of Chemistry, New Mexico State University, Las Cruces

(Lwowski); Max-Planck-Institut für Experimentelle

Medizin, Göttingen (Cramer); Institut für Botanik

der Tierärztlichen Hochschule Hannover (Strotmann);

Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

(Pilz)

3. PHYSIKALISCHE CHEMIE

Arbeitsgruppe Stegemeyer

Die Forschungen im Fach Physikalische Chemie beschäftigen sich mit Fragen der Struktur- und Materialeigenschaften flüssiger Kristalle. Diese stellen einen Zustand der Materie dar, der sowohl durch eine Fluidität als auch durch die Anisotropie vieler physikalischer Eigenschaften gekennzeichnet ist. Die Thermodynamik von Phasenumwandlungen, an denen flüssig-kristalline Formen beteiligt sind, wird mit Hilfe kalorimetrischer Meßverfahren sowie durch Aufnahme der pVT-Daten untersucht. An geeigneten Hochdruckapparaturen kann das Verhalten von Flüssigkristallen bis zu einigen tausend bar verfolgt werden. Die Helixstrukturen cholesterischer Flüssigkristalle werden mit Hilfe spektroskopischer Meßverfahren untersucht. Dabei ergab die Untersuchung der Gast-Wirts-Wechselwirkung von optisch aktiven Molekülen in Flüssigkristall-Matrizen Aussagen über die Anisotropie der Rotatorstärke, woraus Rückschlüsse zur Theorie der optischen Aktivität gezogen werden konnten.

In Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe des Fachs Organische Chemie (Sucrow, Minas) werden flüssig-kristalline Verbindungen mit neuartigen Strukturen synthetisiert mit dem Ziel, Einblicke in den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und kristallin-flüssigem Verhalten zu gewinnen.

Arbeitsgruppe Pollmann

Die von uns durchgeführten optischen Untersuchungen an flüssigen Kristallen unter hohen Drücken (bis 5000 bar) sollen zur Aufklärung von Ordnungszuständen in anisotroper Materie bei extremen Bedingungen beitragen. Im Rahmen dieser Untersuchungen werden Druckabhängigkeiten von Phasenumwandlungstemperaturen verfügt, insbesondere solcher, die sich auf Phasenumwandlungen innerhalb des flüssigen kristallinen Existenzbereiches beziehen. Unsere Messungen gelten den Zustandbedingungen, unter denen eine Änderung eines diskontinuierlichen in einen kontinuierlichen Übergang erfolgt. Unsere Meßmethoden gestatten Einblick in sog. Prätransformationseffekte, die bei flüssigen Kristallen sehr oft den eigentlichen Phasenumwandlungen vorgelagert sind. Als Grundlage der eingesetzten Meßmethoden dienen das Lichtreflexionsvermögen und die optische Aktivität bestimmter flüssig-kristalliner Phasen.

Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen:

Weizmann Institute of Science, Rehovot/Israel (E.

(Fischer); Institut für Erdölforschung der TU

Hannover (Kuss, Hochdruckphysik)

4. TECHNISCHE CHEMIE

Arbeitsgruppe Langemann

Das wesentliche Forschungsfeld des Faches Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik ist die Entwicklung von Methoden und Verfahren zur technisch und

wirtschaftlich optimalen Durchführung chemischer Reaktionen in großtechnischen Einheiten. Die Maßstabsvergrößerung und die Dimensionierung von Anlagen und Reaktoren ist sinnvoll und rationell nur auf der Basis mathematischer Modelle durchzuführen. Ein Ziel bei der Erarbeitung von Reaktormodellen, speziell für Mehrphasenreaktoren, ist, für die aufzustellenden Differentialgleichungssysteme geschlossene analytische Lösungen zu erarbeiten, um den Praktikern die Berechnung von Reaktoren zu erleichtern und übersichtlicher zu gestalten.

Die experimentelle Überprüfung der Reaktormodelle erfordert geeignete industrierelevante chemische Mehrphasenprozesse. Um einen solchen Prozeß als Modellreaktion heranziehen zu können, ist es erforderlich, die Systemparameter der Prozesse und die sich einstellenden Reaktorkenngrößen genau zu ermitteln.

Die Aufarbeitung und Verfügbarkeit relevanter Daten ist somit ein weiteres vorrangiges Ziel.

Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen:

Fa. Hoechst AG, Frankfurt/Main; Fa. Kali Chemie AG, Hannover; Institut für Technische Chemie der TU München; Institut für Technische Chemie der TU Berlin; Institut für Technische Chemie der DECHEMA, Frankfurt/Main; Fa. Kali u. Salz AG, Kassel

5. CHEMIE UND DIDAKTIK DER CHEMIE

Arbeitsgruppe Kettrup

Die Arbeitsgruppe ist auf dem Gebiet der Angewandten chemischen Analytik im Umwelt- und Arbeitsschutz tätig. Das Forschungsgebiet erstreckt sich auf Methoden zur Anreicherung und Bestimmung von Schwermetallen sowie toxischen organischen Verbindungen in Raumluft, Wasser und Boden. Zur Bestimmung von Schadstoffen in Raumluft (MAK-Wert-Bestimmung) werden die Headspace-Gaschromatographie, die Hochdruck-Liquidchromatographie und die GC/MS-Kopplung herangezogen.

Mit gleichen Methoden werden polare organische Ver-

bindungen wie z.B. Sulfonsäuren, Phenole, Abbauprodukte von Bioziden im Oberflächenwasser untersucht. Darüberhinaus werden Verfahren zur Rückstandsanalytik von Herbiziden in Ackerböden erarbeitet. Die präparativen Arbeiten der Arbeitsgruppe beschäftigen sich mit der Synthese und Anwendung chelatbildender Ionenaustauscher zur Anreicherung und zum Recycling von Edelmetallen und toxischen Schwermetallen.

Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen:

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (W.Riepe), Dortmund; Landesanstalt für Wasser und Abfall (I.Stöber), Düsseldorf; Institut für Wasserforschung der Stadt Dortmund (H.Schmidt), Geisecke; Dept. Chem., Analytical Div., University of Colorado (D.Leyden), Denver/USA; Dept. Chem. Analytical Div., University of Antwerpen (Van Grieken), Antwerpen

FORSCHUNGSVORHABEN

ALLGEMEINE, ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE

Arbeitsgruppe D.Sellmann

B.Behrens, R.Gerlach, H.-E.Jonk, S.Hohmann,
P.Klostermann, H.R.Pfeil, H.-J.Reinecke,
E.Unger, Th.Würminghausen, W.Zickelbein

Arbeitsgruppe H.Marsmann

P.Holdt

Arbeitsgruppe B.Lendermann

13-299

D.Sellmann

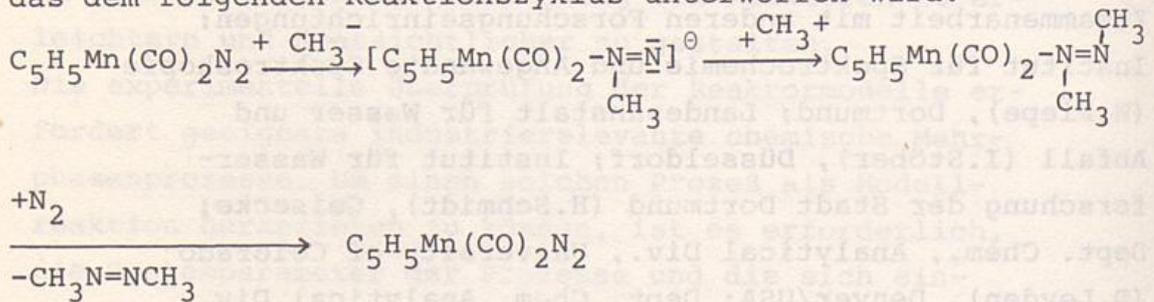
mit H.-E.Jonk, P.Klostermann

Reduktion von molekularem Stickstoff unter milden Bedingungen mit Mangan-Katalysatoren, Isolierung des Primäradduktes der nucleophilen Reduktion von N_2 in $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$

Laufzeit: ab 1975

In einem katalytischen Verfahren soll molekularer Stickstoff unter Normalbedingungen in organische Stickstoffverbindungen überführt werden. Das N₂-Molekül wird dabei an Metalle koordiniert, durch konsekutiven Angriff von nucleophilen Teilchen z.B. H⁻, CH₃⁻, C₆H₅⁻ und elektrophilen Teilchen, z.B. H⁺ oder CH₃⁺, zu Azoverbindungen reduziert und anschließend mit N₂ abgespalten.

Als Katalysator kann z.B. C₅H₅Mn(CO)₂N₂ verwandt werden, das dem folgenden Reaktionszyklus unterworfen wird:



Der Primärangriff an dem metallständigen N-Atom soll durch die Isolierung und anschließende Röntgenstrukturanalyse von [NBut₄][C₅H₅Mn(CO)₂N=̄N] sowie die Synthese von Komplexen mit Komplexen mit unsymmetrischen Diazen-Liganden sichergestellt werden.

Drittmittelförderung: DFG

13-300

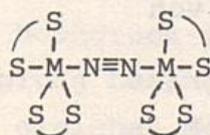
D.Sellmann

mit H.-R.Pfeil, E.Unger, W.Zickelbein

Über das Kondensationsverhalten von Distickstoff und Kohlenmonoxid in Molybdän-Schwefel-, Eisen-Schwefel-, Ruthenium-Schwefel- und Molybdän-Eisen-Schwefel-Komplexen
 Laufzeit: ab 1974

Es sollen Modellverbindungen der Nitrogenase-Zentren synthetisiert und im Hinblick auf ihre Koordinations- bzw. Reduktionseigenschaften für CO und N₂ untersucht werden.

Als Modellverbindungen sollen bislang nicht bekannte Komplexe vom Typ



M = Fe, Mo,

$\text{S} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$ = Thioliganden

erstmalig dargestellt werden.

Drittmittelförderung: DFG

13-301

D.Sellmann

mit B.Behrens, S.Hohmann

Koordination und Redoxverhalten von Chrom-Komplexen
mit Stickstoffliganden

Laufzeit: ab 1972

Die Koordination und das Redoxverhalten von Stickstoffliganden wie NH_3 , N_2H_4 , N_2H_2 , N_2 , NH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, CH_3N und verwandten Verbindungen in Cr-Carbonyl-Komplexen soll untersucht werden. Es wird besonders die Isolierung von Verbindungen mit den in freiem Zustand instabilen Nitren-Molekülen NH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ oder CH_3N angestrebt, um Aufschluß über bisher unbekannte Reaktionswege zu erhalten.

Hier ist besonders das chemische Verhalten von z.B.

$(\text{OC})_5\text{Cr-NH}_2\emptyset$ interessant, das in einer Oxidationsreaktion möglicherweise $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2\text{N}\emptyset$ bildet, einen Komplex, der das in freiem Zustand instabile Phenyl-Nitren mit einem Elektronen-Sextett enthält.

Drittmittelförderung: DFG

13-302

D.Sellmann

mit R.Gerlach

Synthese und Eigenschaften von bimetallichen Komplexen des Distickstoffs, Diazens und Hydrazins mit Mangan und Chrom

Laufzeit: ab 1976

Die Aktivierung, Stabilisierung und Reaktivität von chemisch inerten Molekülen wie N_2 bzw. chemisch hochreaktiven Teilchen wie HN=NH durch gleichzeitige Koordination an verschiedene Metallzentren wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5$ soll untersucht werden. Die spektroskopische Untersuchung von solchen Komplexen, wie z.B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2 - \text{NH=NH-Cr}(\text{CO})_5$, hat bislang unbekannte Molekülparameter

zu bestimmen gestattet. So ließ sich erstmals die Protonen-Kopplungskonstante von Diazen zu 23,5 Hz ermitteln. Weitere Untersuchungen sollen Aufschluß über Diels-Alder-Additionsfähigkeit, Disproportionierung u.a. Reaktionen der N-Liganden ergeben.

Drittmittelförderung: DFG

13-303

D.Sellmann

mit H.-E.Jonk, H.-J.Reinecke, Th.Würminghausen

Entwicklung von Hochleistungs-Tieftemperatur-Chromatographie-Verfahren

Laufzeit: ab 1977

Durch die Entwicklung einer Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie bei tiefen Temperaturen ist die Trennung physikalisch praktisch identischer Moleküle wie $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ und $C_5H_5Mn(CO)_3$ erzielt worden. Die Methode soll weiter ausgebaut werden, um auch bei Temperaturen von $-100^\circ C$ arbeiten zu können.

13-304

D.Sellmann

mit Th.Würminghausen

Elektrochemische Reduktion von molekularem Stickstoff unter milden Bedingungen

Laufzeit: ab 1977

Das elektrochemische Verhalten von $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ soll untersucht werden, um Aufschluß über Redoxpotentiale, Elementarschritte des Reduktionsmechanismus usw. zu erhalten. Als Verfahren werden hauptsächlich Polarographie, Voltametrie und Coulometrie eingesetzt. Ziel ist die elektrochemische Synthese von Stickstoffverbindungen auf der Basis Luftstickstoff. Gleichermaßen interessant ist die direkte elektrochemische Reduktion von N_2 zu organischen N-Verbindungen in Gegenwart alkylierender oder arylierender Reaktionspartner.

13-305

D.Sellmann

mit H.-J.Reinecke, Th.Würminghausen

Massenspektroskopie von Übergangsmetall-Komplexen

Laufzeit: ab 1978

Massenspektrometrische Untersuchungen von bekannten und neuen Übergangsmetall-Komplexen, hauptsächlich von Cr, Mo, W, Fe, Mn und Re sollen Aufschluß über Ionisierungspotentiale, ihre Abhängigkeit von verschiedenen Liganden, über ihre Struktur und typische Fragmentierungsmuster liefern.

13-306

H.Marsmann

mit P.Holdt

Strukturen und Gleichgewichte innerhalb verschiedener siliciumhaltiger Polymerer

Laufzeit: ab 1976

Während polymere Verbindungen mit Silicium-Sauerstoff-Verknüpfungen bisher in Form technischer Produkte weit verbreitet sind, ist es bisher für polymere Carbosilane nicht der Fall. Die Hauptursache liegt in der schwierigen Herstellung geeigneter Ausgangsmonomerer. Ein Zugang zu derartigen Verbindungen findet sich in Silacyclohexadienen, die durch Copyrolyse von bei der industriellen Rochowsynthese als Nebenprodukt anfallenden Di- und Polysilanen mit Cyclopentadien hergestellt werden können. Die Ausbeute an monomeren Ringen soll optimiert werden. Ebenso soll versucht werden, durch Substitution des Ringes die Eigenschaften zu modifizieren.

Der zweite Schwerpunkt dieses Projektes ergibt sich bei der Untersuchung von polymeren und monomeren Verbindungen der Siloxane mit Hilfe der ^{29}Si -Kernresonanz. Die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von Silicium-Sauerstoff-Verbindungen lassen sich nach der Zahl der pro Siliciumatome gebundenen Sauerstoffatome klassifizieren. Es soll hierbei versucht werden, unter anderem die statistische Abfolge

in der Kette bei Cokondensation zweier unterschiedlicher Monomere zu verfolgen.

Drittmittelförderung: Land NRW

13-307

H.Marsmann

mit T.N.Mitchell (Univ. Dortmund)

Fourier Transform Spektroskopie an organometallischen Verbindungen

Laufzeit: ab 1977

In diesem Projekt werden Verbindungen untersucht, die gleichzeitig mehrere magnetische Isotope z.B. ^{199}Hg , ^{199}Sn , ^{29}Si , ^{13}C , ^1H usw. enthalten. Diese Kombination erlaubt es, eindeutige Schlüsse auf elektronische Eigenschaften der Moleküle zu ziehen.

13-308

H.Marsmann

Herstellung von Siliciumverbindungen mit ungewöhnlicher Koordinationszahl und deren ^{29}Si -Kernresonanzspektroskopischer Charakterisierung

Laufzeit: ab 1978

Chemische Reaktionen erfordern einen Übergangszustand, in denen eine von der normalen Koordinationszahl abweichende Umgebung vorliegt. In der vierten Hauptgruppe ist die normale Koordinationszahl 4. Abweichend von der Chemie des Kohlenstoffs gibt es in der Chemie des Siliciums stabile Ionen, in denen das Silicium 3, 5 und 6 kovalente Einfachbindungen eingeht. Diese unterschiedliche Koordinationszahl wirkt sich auf die ^{29}Si -chemische Verschiebung aus. So wird im ersten Stadium an der Herstellung und Vermessung derartiger Verbindungen gearbeitet. In einem zweiten Schritt soll die Untersuchung auf reagierende Systeme ausgedehnt werden.

Drittmittelförderung: DFG

13-309

B.Lendermann

Entwicklung von Multielementstandards für die Atomabsorptionsspektrometrie

Laufzeit: 1977-1978

Ziel ist die Entwicklung eines praxisgerechten Eichstandards für die AAS. Dieser Standard soll möglichst viele Elemente enthalten, wobei eine gegenseitige Störung auszuschließen ist. Die Konzentrationen der Elemente sollen in einem Bereich liegen, der mit Hilfe eines AAS-Gerätes unmittelbar meßbar ist.

Bei den bisherigen Untersuchungen hat sich ergeben, daß die gesetzten Forderungen für acht Elemente realisierbar sind. Eine Ausdehnung der Anwendung für weitere Elemente bedarf zusätzlicher systematischer Untersuchungen, die z.Zt. aus Kapazitätsgründen nicht durchgeführt werden können.

Die Ergebnisse dieses Projektes würden eine Standardisierung der Geräteeichung ermöglichen und hätten damit für die Routineanalytik eine deutliche Verbesserung der Qualität der Ergebnisse zur Folge.

13-310

B.Lendermann

Quantitative Metallbestimmung mit Hilfe der inversen Voltametrie

Ziel ist die Entwicklung eines automatischen Verfahrens zur Metallanalyse für die Galvanotechnik.

Zum Einsatz kommt hier die inverse Voltametrie in Verbindung mit einem Microcomputer zur Automatisierung aller Analysenschritte.

Aufgrund der Möglichkeit, mit diesem Verfahren sowohl kleinste Mengen wie auch hohe Konzentrationen bestimmen zu können, können die Abwasserkontrolle und gleichzeitig die betriebliche Prozesskontrolle, z.B. in galvanotechnischen Betrieben, durchgeführt werden.

ORGANISCHE CHEMIE UND BIOCHEMIE

Arbeitsgruppe W.Sucrow

W.Klein, F.Lübbe, H.Minas, H.W.Müller, H.R.Murawski,

D. Rau, U.Wolf, H.Wonnemann

Gastdozent V.Bardakos (Naturwissenschaftlich Technische
Hochschule Athen)

Arbeitsgruppe E.Schlimme

K.-S.Boos, S.Bornemann, E.J. de Groot, E.Schott

Arbeitsgruppe F.Seela

D.Hasselmann, U.Lüpke, J.Ott, H.Rosemeyer, Q.H.Tran Thi,

D.Winkeler

13-311

H.Minas, W.Sucrow

mit H.-R.Murawski

Synthese mesomorpher Verbindungen

Laufzeit: ab 1978

Es werden Verbindungen hergestellt, die auf Grund ihrer
Strukturähnlichkeit mit bekanntermaßen mesomorphen Sub-
stanzen entsprechende Ähnlichkeiten im physikalischen
Verhalten erwarten lassen.

13-312

W.Sucrow

mit F.Lübbe, D. Rau, U.Wolf

und J.Pickardt (Inst. f. Anorg. und Anal. Chemie, TU Berlin),

L.Zühlke (Inst. f. Org. Chemie, TU Berlin)

Reaktionen der 2-(1-Methylhydrazino)maleinsäureester

und anderer Enhydrazine mit Folgeprodukten

Laufzeit: ab 1975

Es werden vielseitige Aspekte der Bildungsweise, Struktur-
und Reaktivität von Enhydrazinen und Enhydrazinoestern sowie
deren Folgeprodukte untersucht. Hierzu gehören insbesondere
Cyclisierungsprodukte vom Typ der 4,5,6,7-Tetrahydro-4
(1H)-indazolone, die auch in Indazolochinone überführt
werden, ferner die Ringerweiterungsprodukte des Cyclo-
hexenon-Ringes, sowie Pyrazolium-Betaine und andere
Heterocyclen.

Drittmittelförderung: DFG

13-313

W.Sucrow

mit H.Wonnemann, U.Sandmann (Inst. f. Org. Chem., TU Berlin)

Indazolochinone und andere Indazolderivate

Laufzeit: ab 1974

Es werden Indazolderivate aus Enhydrazinen dargestellt und in Richtung auf ein pyrazol-analoges Mitomycin abgewandelt.

13-314

W.Sucrow

mit V.Bardakos (Gastdozent vom Lab. f. Org. Chem. der Nat. Technischen Hochschule Athen)

Beckmann-Umlagerungen heterocyclischer Ketone

Laufzeit: 1975-1977

Es werden Beckmann- und Schmidt-Umlagerungen an Heterocyclen-annelierten Cyclohexanonen durchgeführt.

13-315

W.Sucrow

mit H.W.Müller

und W.Littmann, B.Radüchel (beide Inst. f. Org. Chemie, TU Berlin)

Stereospezifische Synthese von Sterinseitenketten

Laufzeit: ab 1974

Es werden Seitenketten von 29C-Phytosterinen stereospezifisch an den Zentren C-24 bzw. Δ 24 (28) aufgebaut.

Drittmittelförderung: DFG

13-316

W.Sucrow

mit U.Klein

Hydroxyamide-Lactone

Laufzeit: ab 1974

Es werden, insbesondere in der Steroidreihe, 3-Hydroxycarbonsäureamide durch Öffnung von Oxiranen mit Carbanionen

dargestellt, anschließend werden diese zu Butyrolactonen cyclisiert.

13-317

W.Sucrow

Steroid-Totalsynthese

Laufzeit: ab 1977

Es wird nach im Prinzip bekannten Verfahren das enantiomere Cholesterin totalsynthetisch aufgebaut.

Drittmittelförderung: Land NRW

13-318

E.Schlimme

mit K.-S.Boos, E.J. de Groot

Substratspezifitätsuntersuchungen am Adeninnucleotidcarrier von Rattenlebermitochondrien mit Hilfe von Substratanaloga
Laufzeit: 1971-1980

Adenosin-5'-O-triphosphat (ATP) und Adenosin-5'-O-diphosphat (ADP) werden mit Hilfe eines Carriers durch die innere Mitochondrienmembran befördert. Dieser Carrier ist ein in die innere Membran integriertes Lipoprotein. Der Durchtritt der Adeninnucleotide ATP bzw. ADP vollzieht sich in zwei Stufen: der spezifischen Bindung an das aktive Zentrum des Carriers und dem eigentlichen Transport durch die Membran.

An Substratanaloga mit modifiziertem Adenin-, Phosphat- oder Riboseteil läßt sich prüfen, welche Struktureigenschaften des Substrates für Bindung und Transport erforderlich sind.

Drittmittelförderung: DFG

13-319

E.Schlimme

mit E.Schott

Synthese und Eigenschaften von Coenzymanaloga

Laufzeit: 1976-1980

Es werden Analoga des Coenzym Nicotinamidadenindinucleotid (NAD⁺) dargestellt und auf Coenzymfunktionen gegenüber Dehydrogenasen geprüft.

Die chemischen Modifizierungen zielen auf die intramolekulare Phosphatbrücke und den Adenosinteil des Coenzym, um die Rolle der nicht im enzymatischen Wasserstofftransfer beteiligten Molekülregionen in der enzymatischen Reaktion besser zu verstehen.

Zusammenarbeit mit: M.Kempfle, Univ. Bonn

Drittmittelförderung: Land NRW

13-320

E.Schlimme

mit S.Bornemann

Synthese und katabole Eigenschaften Kappen-analoger Dinucleosidphosphate

Laufzeit: 1977-1982

Eukaryontische und virale Messenger-Ribonucleinsäure (mRNA) tragen am 5'-Terminus Kappen vom Typ 5',5'-verknüpfter Dinucleosidphosphate.

Untersucht wird einmal die zelluläre Kompartimentierung von Kappen-abbauenden Enzymen sowie deren Spezifität durch Einsatz chemisch dargestellter Kappenanaloga.

Drittmittelförderung: Land NRW (Teilfinanzierung)

13-321

E.Schlimme

Darstellung von Triazolopurinnucleosiden mit potentiell antimetabolischen Eigenschaften

Laufzeit: 1977-1982

Von Interesse sind natürlich nicht vorkommende Nucleoside, die chemisch-synthetisch aus biologisch ubiquitär auftretenden Nucleosiden zugänglich sind und somit als potentielle Antimetabolite anzusprechen sind.

Bearbeitet werden zur Zeit Triazolopurinnucleoside und deren phosphorylierte Derivate.

13-322

E.Schlimme

Inhibitoren von Nucleosidphosphatkinasen vom Typ

Multisubstratanaloga

Laufzeit: 1975-1980

Darstellung von Dinucleosidpentaphosphaten und Bestimmung ihrer Inhibitionskonstanten gegenüber Nucleosidphosphatkinasen. Chemische Modifizierungen im Nucleobasen-, Ribose- und Phosphatbereich des Inhibitors sollen die Frage nach der Beteiligung der einzelnen Molekülregionen im Hemmvorgang aufklären und einen Beitrag zur Fragestellung liefern, ob es sich bei diesen Inhibitoren um Übergangsstruktur- oder Multisubstratanaloga handelt (bzw. Mischtypinhibitoren).

Drittmittelförderung: Land NRW

13-323

F.Seela, H.Rosemeyer, J.Ott

Arbeitsgruppe Organische Chemie im Forschungsschwerpunkt

"Membranforschung"

Laufzeit: ab 1976

Im Rahmen des vom Landesamt für Forschung NRW in den Jahren 1977/78 geförderten Forschungsvorhabens "Synthese trägergebundener nieder- und hochmolekularer Naturstoffe" befaßt sich die Arbeitsgruppe mit der Immobilisierung biologisch aktiver Moleküle an polymeren Trägern. Seit 1976 konnten bereits mehrere biologisch aktive Polymere synthetisiert werden. Als Matrizen dienten hierbei in erster Linie natürliche Polymere wie Agarose, Chitin und Chitosan. Diese Polymere dienen in mehrfacher Hinsicht dem Studium einer wichtigen Funktion von Membranen, nämlich der Trägerwirkung für biologisch aktive Moleküle. Sie erlauben unter Verwendung moderner spektroskopischer Methoden (^{13}C -NMR und photoakustischer Spektroskopie) Einblick in das direkte molekulare Geschehen an der Polymeroberfläche. Eine wichtige Anwendung zeigen solche Polymere, die Nucleoside bzw. Nucleotide als Liganden tragen, bei

der Auftrennung und Aufreinigung nucleosidumwandelnder Enzyme.

Polymergebundene Nucleosid-Antibiotika bzw. Virostatika, welche enzymatisch wieder abzuspalten sind, dienen der Steuerung der Pharmakokinetik.

Projekt im Rahmen des Forschungsschwerpunktes "Membranforschung"

Drittmittelförderung: Land NRW

13-324

F.Seela

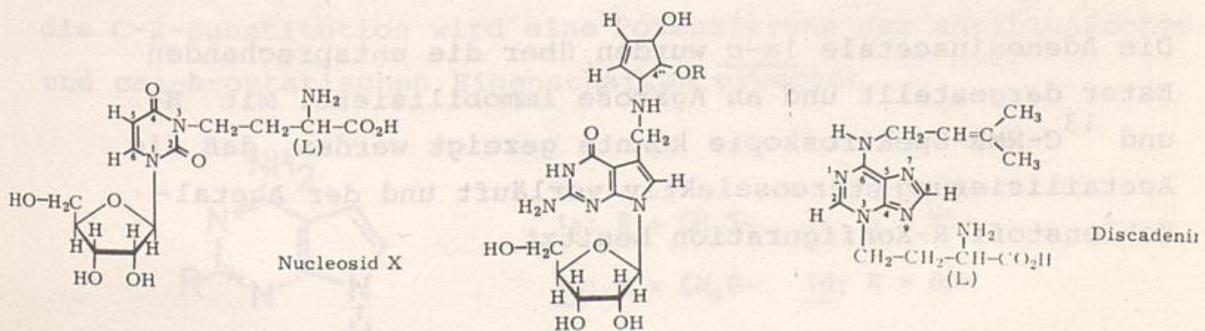
mit U.Lüpke, Q.H. Tran Thi,

D.Hasselmann

Seltene Ribonucleotide und Nucleosidanaloga

Laufzeit: ab 1976

Neben den genetisch determinierten Ribonucleosiden (A,U,G,C) sind in den letzten Jahren - entweder als Bestandteile von Biopolymeren (Messenger-RNA, Transfer-RNA) oder monomer aus Transfer-Ribonucleinsäuren - neue ungewöhnliche Ribonucleoside, so das Nucleosid "X" und das Nucleosid "Q", isoliert worden. Die synthetische Darstellung dieser Substanzen wird untersucht. Die Aminosäure-Seitenkette des Nucleosids "X" findet man auch bei einem äußerst aktiven Versporungsinhibitor aus Dictyostelium discoideum, dem Discadenin. Wir haben deshalb unsere synthetischen und funktionellen Untersuchungen auf diese Klasse der Heterocyclen mit Aminosäure-Rest ausgedehnt. Wie das Nucleosid "Q" enthalten auch eine Reihe von Antibiotika den Pyrrolo-[2,3-d]pyrimidin-chromophor. Ausgehend von Tubercidin synthetisieren wir weitere 7-Desazanucleoside mit antibiotischen Eigenschaften.



Drittmittelförderung: DFG

13-325

F.Seela

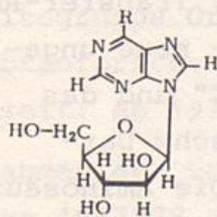
mit U.Lüpke

D.Winkeler

Synthese von Nucleosid-Derivaten mit virostatistischen Eigenschaften

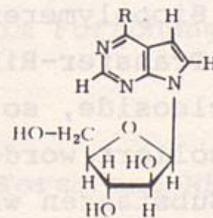
Laufzeit: ab 1978

Bei Ersatz des β -D-Ribofuranosylrestes durch den β -D-Arabinofuranosylrest erhält man Nucleoside mit virostatistischen Eigenschaften, wie z.B. das β -D-Arabinofuranosyladenin (Ara-A, 1a). Nachteilig wirkt sich aus, daß durch das körpereigene Enzym Adenosin-Desaminase 1a desaminiert wird und weniger aktives 1b entsteht. Von 7-Desazanucleosiden ist jedoch bekannt, daß diese nicht desaminiert werden können. Deshalb untersuchen wir die Darstellung von 2a bzw. 2b über direkte Verknüpfung von 4-Amino- bzw. 4-Hydroxy-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin mit 1-Brom-2,3,5-tribenzylarabinose.



1a: R = NH₂

1b: R = OH



2a: R = NH₂

2b: R = OH

13-326

F.Seela

mit J.Ott

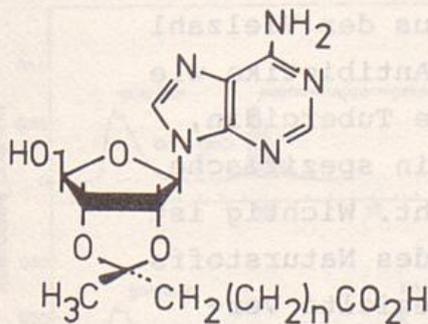
Cyclische O-2',3'-Purinnucleosidacetale - Synthese, Immobilisierung und enzymatische Desaminierung

Laufzeit: 1978

Die Adenosinacetale 1a-c wurden über die entsprechenden Ester dargestellt und an Agarose immobilisiert. Mit ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß die Acetalisierung stereoselektiv verläuft und der Acetal-Kohlenstoff R-Konfiguration besitzt.

Enzymatische Desaminierung von 1a-c gelingt mit Adenosin-Desaminase. Mit zunehmender Länge der Seitenkette erhöht sich die Desaminierungsgeschwindigkeit, was durch hydrophobe Wechselwirkung zwischen Enzym und Substrat erklärt wird. (Abbildung)

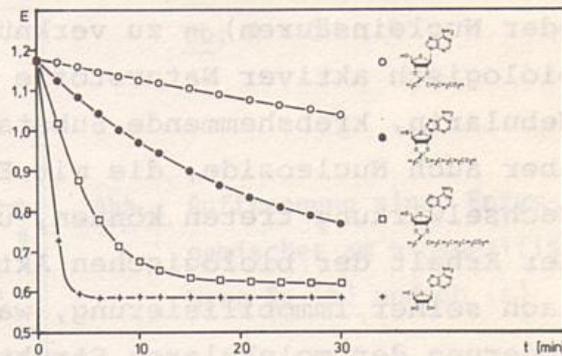
Desaminiert man statt der Monomeren 1a-c die entsprechenden Liganden am biospezifischen Affinitätsharz, so fällt die Reaktionsgeschwindigkeit mit verkürzter Spacerlänge ebenfalls ab, so daß das 1a-Polymer als nicht umwandelbares Affinitätsharz eingesetzt werden kann.



1a: n = 1

1b: n = 2

1c: n = 3



13-327

F.Seela

mit D.Winkeler

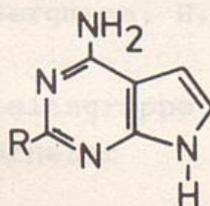
C-2 substituierte 4-Amino-7H-pyrrolo[2,3,-d]pyrimidine

Reaktionen zur Darstellung von Tubercidinanaloga

Laufzeit: 1977-1978

Die Aglycone der Tubercidinanaloga 1a-d wurden dargestellt und mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Da Tubercidin sowohl antibiotische als auch cancerostatische Eigenschaften besitzt, wurden Methoden zur Verknüpfung von 1a-d mit dem β-D-Ribofuranosylrest entwickelt. Durch die C-2-Substitution wird eine Potenzierung der antibiotischen und cancerostatischen Eigenschaften erwartet.



1a: R = CH₃S- 1c: R = HS-

1b: R = CH₃O- 1d: R = HO-

Drittmittelförderung: DFG

13-328

F.Seela

mit H.Rosemeyer

Synthese trägergebundener nieder- und hochmolekularer
Naturstoffe

Laufzeit: ab 1975

Das Ziel des Forschungsvorhabens ist es, biologisch aktive Naturstoffe mit hochmolekularen Trägersubstanzen - künstlich dargestellten Polymeren (Kunststoffen) oder natürlichen Biopolymeren (Polysacchariden, Proteinen oder Nucleinsäuren) - zu verknüpfen. Aus der Vielzahl biologisch aktiver Naturstoffe werden Antibiotika wie Nebularin, krebshemmende Substanzen wie Tubercidin, aber auch Nucleoside, die mit Enzymen in spezifische Wechselwirkung treten können, untersucht. Wichtig ist der Erhalt der biologischen Aktivität des Naturstoffs nach seiner Immobilisierung, was die gezielte Veränderung der molekularen Struktur erfordert. Mit dem System Adenosin-Desaminase/polymer gebundenes Ribonucleosid untersuchen wir sowohl physikalisch-chemische als auch biologische Parameter bei der Wechselwirkung eines hochmolekularen Enzyms mit einem matrixgebundenen Bindungspartner. Mit Hilfe derartiger biospezifischer Polymere ist es möglich, hochmolekulare Stoffgemische, wie z.B. Enzyme, äußerst effektiv zu isolieren und aufzureinigen. Durch Variation des Spacer-Restes, der die polymere Matrix mit dem bioaktiven Liganden verknüpft, wird zwischen spezifischen und unspezifischen Wechselwirkungen differenziert. Bei der Immobilisierung von Antibiotika interessieren uns Spacer, die enzymatisch abbaubar sind und durch die die Pharmakokinetik eines Antibiotikums gesteuert werden kann. Wir benutzen für diese Zwecke Spacer-Reste mit Peptidstruktur, die gezielt durch hydrolytisch wirkende Enzyme, wie Trypsin, gespalten werden können.

13-329

H. Stegemeyer

mit K. Bergmann, R. Lorenz

Chemische Thermodynamik von Phasenumwandlungen in
Flüssigkristallen

Laufzeit: 1978-1979

Chemische Verbindungen, die auf Grund einer starken Formanisotropie des Molekülbaus befähigt sind, flüssige Kristalle zu bilden (mesogene Verbindungen), liegen sehr oft in Form von mehreren polymorphen Flüssigkristall-Phasen vor, die jeweils durch verschiedene Fernordnungsparameter gekennzeichnet sind. Ziel der Untersuchungen ist, die Änderungen thermodynamischer Zustandsfunktionen (ΔV , ΔH , ΔS) für die Phasenübergänge zwischen den einzelnen polymorphen Formen zu messen. Als Meßmethoden werden die Differential-Scanning-Calorimetrie sowie die Präzisionsbestimmung des Molvolumens nach der Biegeschwingmethode angewendet. Beide Meßverfahren wurden als Eigenentwicklung voll automatisiert. Zwischenergebnis:

1) Die Änderung der o.a. Zustandsfunktionen wurde an einer Reihe von Flüssigkristallen für die Phasenübergänge isotrop-cholesterisch, isotrop-nematisch, cholesterisch-smektisch, nematisch-smektisch sowie cholesterisch-fest untersucht.

2) Zwischen dem Existenzbereich der "normalen" Flüssigkeit und der cholesterischen Mesophase wurden an Cholesterylestern dicht unterhalb des Klärpunkts zwei neue polymorphe Flüssigkristallphasen gefunden, die nur in sehr kleinen Temperaturbereichen (0,1 K bzw. 0,4 K) thermodynamisch stabil sind. Die sehr kleinen Umwandlungswärmen dieser polymorphen Formen wurden mit Hilfe der DSC bestimmt.

Zusammenarbeit mit: G.M. Schneider, Ruhr-Universität Bochum, Lehrst. f. Physik. Chemie; E. Kuss, Institut f. Erdölforschung, Universität Hannover

Drittmittelförderung: DFG

13-330

H. Stegemeyer

mit K. Hiltrop

Orientierung flüssiger Kristalle durch oberflächen-
aktive Substanzen

Laufzeit: 1977

Definiert orientierte Flüssigkristallschichten werden in der Technik zur Herstellung von Zifferndisplays und auch in der Forschung, z.B. für Spektroskopie, benötigt. Gefördert werden homogen planare, homöotrope Orientierungen des Direktors. Unter Ausnützung der Anisotropie der physikalischen Eigenschaften eines Flüssigkristallmoleküls verwendet man zur Orientierung elektrische und magnetische Felder, häufiger jedoch Oberflächeneffekte. Der gewünschte Oberflächeneffekt kann durch eine spezielle Behandlung der Substratoberfläche erzeugt werden (Reinigen, Ätzen, Reiben, Chemisorption oder physikalische Adsorption geeigneter Substanzen, Schrägbedampfen). In der vorliegenden Arbeit wurde die homöotrope Orientierung nematischer Flüssigkristalle untersucht. Als orientierende Substanzen wurden verschiedene Lecithine und andere amphiphile Stoffe benutzt, die mit Hilfe einer Filmwaage und eines Tauchgerätes in Form von monomolekularen Filmen auf die Glassubstrate übertragen wurden. Die Wechselwirkungen der Flüssigkristallphase mit der Substratoberfläche wurden mit Hilfe von Polarisationsmikroskopie, Kontaktwinkelmessungen und durch Bestimmung der kritischen Magnetfeldstärke des Fredericksz-Effekts untersucht.

Die homöotrope Orientierung wird durch folgende Parameter wesentlich bestimmt:

- 1) Struktur der filmbildenden Moleküle
- 2) Struktur der Flüssigkristallmoleküle
- 3) Packungsdichte des Films
- 4) Temperatur des Systems Flüssigkristall-Substratoberfläche

Die experimentellen Ergebnisse werden modellmäßig durch die Verankerung der Flüssigkristallmoleküle in molekularen Löchern des amphiphilen Films erklärt.

Drittmittelförderung: Land NRW

13-331

H. Stegemeyer

mit R. Lorenz, K. Bergmann

Prätransformationseffekte in kristallin-flüssigen
Mischsystemen

Laufzeit: 1978-1979

Da flüssige Kristalle aus stäbchenförmigen Molekülen (mesogene Systeme) aufgebaut werden, sind sie durch zwei verschiedene Ordnungsparameter zu beschreiben, die sich auf die Positions- und die Orientierungsfernordnung beziehen. Bei mesogenen Systemen tritt also beim Übergang kristallin-flüssig ein partielles Schmelzen mit sukzessiver Änderung der beiden Ordnungsparameter ein. Bei polymorphen Umwandlungen innerhalb des kristallin-flüssigen Bereichs wurde von uns bisher a) eine nicht-simultane Änderung der Orientierungs- und Positionsfernordnung, b) eine nicht-sprunghafte, sondern graduelle Änderung der Ordnungsparameter beobachtet. Flüssige Kristalle stellen daher geeignete Modellsysteme zum Studium des Mechanismus von Phasenumwandlungen dar. Als Untersuchungsmethoden werden spektroskopische und thermodynamische Verfahren sowie Polarisationsmikroskopie angewandt. Die Ergebnisse dienen zur Überprüfung bereits existierender Theorien der Phasenumwandlung.

Projekt im Rahmen des Forschungsschwerpunktes

"Zwischenmolekulare Wechselwirkungen in anisotroper
Materie"

Drittmittelförderung: Land NRW

13-332

H. Stegemeyer

mit H. Finkelmann, W. Stille

Helixstruktur und optische Aktivitäten in flüssigen
Kristallen

Laufzeit: 1978-1979

Cholesterische flüssige Kristalle weisen eine helicoidale Längsachsenverteilung der mesogenen Moleküle auf und besitzen daher die gleiche Symmetrie wie optisch-

aktive Einzelmoleküle (Chiralität). Eine Helixstruktur kann ganz allgemein in kristallin-flüssigen Wirt-Systemen durch chirale Gastmoleküle induziert werden. Beziehungen zwischen der optischen Aktivität der chiralen Einzelmoleküle (Rotationsstärke) und ihrer "helical twisting power" werden mit Hilfe optischer und spektroskopischer Meßverfahren (Circulardichroismus, optische Rotationsdispersion) untersucht. Die Untersuchungen stehen einerseits in Beziehung zur Theorie der optischen Aktivität, haben andererseits aber auch praktische Bedeutung, da durch Lösen von optisch-aktiven Molekülen in flüssigen Kristallen die analytische Nachweisgrenze für die optische Aktivität um den Faktor 1000 verbessert werden konnte.

Projekt im Rahmen des Forschungsschwerpunktes
"Zwischenmolekulare Wechselwirkungen in anisotroper Materie"

Drittmittelförderung: Land NRW

13-333

P.Pollmann

mit G.Scherer

Einfluß hoher statischer Drücke auf Ordnungszustände
in flüssigen Kristallen

Laufzeit: 1977-1980

Optische Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe haben ergeben, daß sich die Ordnung des Phasenübergangs cholesterisch/smektisch sowohl in Ein-Komponenten- als auch in Zwei-Komponentensystemen durch Anwendung von Druck von erster zu höherer Ordnung ändern läßt. Diese Untersuchungen sollen durch Messung der Dichte unter Druck in der Nähe des Phasenübergangs ergänzt werden. Hierzu muß eine spezielle Hochdruckapparatur entwickelt werden.

Projekt im Rahmen des Forschungsschwerpunktes "Zwischenmolekulare Wechselwirkungen in anisotroper Materie"

Zusammenarbeit mit: E.Kuss, Institut für Erdölforschung,
Hannover

Drittmittelförderung: Land NRW

13-334

P.Pollmann

mit G.Scherer

Bestimmung des Druckeinflusses auf cholesterische
Mesophasen hoher Helixganghöhen über die Druckabhängig-
keit der optischen Rotation

Laufzeit: 1977-1979

Die optischen Messungen haben zwei Hauptziele:

- a) Untersuchung des Druck- und Temperatureinflusses
auf die Ganghöhe cholesterischer Mesophasen im
Umwandlungsbereich cholesterischer in andere Mesophasen
(Aufnahme von Phasendiagrammen, Bestimmung von Um-
wandlungsenthalpien).
- b) Untersuchung des Drucks und Temperatureinflusses
auf die Ganghöhe im Nicht- Umwandlungsbereich
(Ausschluß von Prätransformationerscheinungen).

Die zur Projektdurchführung erforderliche Meßapparatur
befindet sich im Endaufbau. Die Vorversuche sind abge-
schlossen.

Zusammenarbeit: E.Kuss, Institut für Erdölforschung,
Hannover

Drittmittelförderung: DFG

13-335

H.Klemm

Kinetik bei der Trocknung im Rollenoffset

Laufzeit: ab 1977

Problemstellung: Papierbahnen, die im Rollenoffset-
verfahren bedruckt werden, enthalten hochsiedende
gesättigte Kohlenwasserstoffe als Druckfarben-Lösungs-
mittel und zusätzliche Feuchtigkeit aus den Druckprozessen.
Die flüchtigen Komponenten werden z.Zt. mit Luft-Prall-

strahlung in Trockenstrecken bei Temperaturen zwischen 180 bis 250°C innerhalb 1-1,2 Sekunden weitgehend entfernt. Die Reduzierung der Feuchtigkeit führt bei verschiedenen Papierqualitäten jedoch zu unerwünschten Deformationen und Spannungen. Die Weiterverarbeitung und die optischen Eigenschaften des Fertigproduktes werden dadurch erheblich beeinträchtigt.

Ziel der Forschungsarbeit: Aussagen über die Kinetik der Verdampfungsgeschwindigkeit der flüchtigen Komponenten in Abhängigkeit von Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Papierqualität.

Ersatz des Trocknungsmediums Luft durch überhitzten Wasserdampf; Einstellung einer temperaturabhängigen Gleichgewichtsfeuchte im Papier bei gleichzeitiger Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel.

Bisherige Ergebnisse: Ermittlung stationärer Gleichgewichtszustände zwischen der Modellsubstanz Hexadekan und verschiedenen Cellulose-Substraten. Desorptionsisothermen wurden zwischen 100 und 150°C in Luft und Wasserdampf aufgenommen. Es konnte gezeigt werden, daß das Sorptionsverhalten durch Fehlen des Langmuirschen Bereiches und durch Kapillarkondensation charakterisiert wird. Hieraus ließen sich Durchmesser und Kapillargrößenverteilung berechnen. Die quantitativen Untersuchungen wurden im wesentlichen gaschromatographisch mit abgeschlossenem Rechner ausgeführt.

Zusammenarbeit mit: Druck-, Druckfarben und Maschinenbauindustrie

TECHNISCHE CHEMIE

Arbeitsgruppe H.Langemann

H.Brandt, R.Eskuchen, A.Friedrich, H.O.Lühr, W.Oertmann, H.-J.Warnecke

13-336

H.Langemann, H.-J.Warnecke, A.Friedrich

Kinetik der Ein- und Mehrphasenreaktoren; speziell der Blasensäulenreaktoren

Laufzeit: 1975-1978

Da die Modellierung von Gas-Flüssigphase-Reaktoren, speziell der Blasensäulenreaktoren wegen der vielen sich gegenseitig beeinflussenden Parameter sehr schwierig ist, benötigt man zur Untersuchung der Reaktoren Modellreaktionen. Als Modellreaktion in einer Elektrolytlösung kann die Hydratation des Isobutens mittels wässriger Schwefelsäure dienen, da durch die katalytische Wirkung der Protonen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k in weiten Grenzen variabel ist. Weiterhin sind die Viskosität und die Oberflächenspannung durch das entstehende *t*-Butanol über einen großen Bereich einstellbar. Um eine Reaktion als Modellreaktion benutzen zu können, müssen die physikalisch-chemischen Einflußgrößen bekannt sein. Es ist das Ziel des Forschungsvorhabens, die Reaktion der Hydratation von Isobuten in Schwefelsäure zu einer Modellreaktion auszubauen. Da Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Zweiphasensystemen bei höheren Reaktionsgeschwindigkeiten nicht mehr direkt zugänglich sind, müssen sie durch Extrapolation gewonnen werden. Um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der protonenkatalysierten Reaktion zu extrapolieren, wurde unter Verwendung der Hammett'schen Aciditätsfunktion die Acidität von Schwefelsäure-*t*-Butanol-Wasserlösungen bestimmt.

Um die Änderung der Löslichkeit des Isobutens und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für die Hydratation des Isobutens mit der Schwefelsäure- und der *t*-Butanolkonzentration zu verfolgen, und weil die direkte Messung dieser beiden Parameter mit großen Unsicherheiten behaftet ist, wurde ein iteratives Verfahren entwickelt, um sie zu erhalten.

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben, logarithmisch gegen die gemessene Aciditätsfunktion aufgetragen, Geraden. Dieses Ergebnis macht es möglich, Geschwindigkeitskonstanten zu extrapolieren.

Mit Hilfe der ermittelten Werte für Löslichkeit und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante konnten für drei

verschiedene Blasensäulenreaktoren flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizienten k_L berechnet werden. Die so berechneten Stoffübergangskoeffizienten k_L sind innerhalb der erreichbaren Genauigkeit unabhängig

1. von der Höhe und dem Durchmesser des Reaktors
2. von der Gasgeschwindigkeit
3. von der Oberflächenspannung.

Den Haupteinfluß auf den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_L übt die Viskosität η der Reaktionslösung aus.

Drittmittelförderung: Land NRW

13-337

H.Langemann, H.Brandt, H.-J.Warnecke, A.Friedrich
Absorptionsmessungen am Beispiel von n-Butan und
i-Butan in wässrigen H_2SO_4 -Lösungen
Laufzeit: 1978

Die Dimensionierung von Gas-Flüssigphase-Reaktoren spielt in der chemischen Technik eine wichtige Rolle. Ihre Modellierung stößt auf Grund der starken Wechselwirkungen zwischen Kinetik und Hydrodynamik auf Schwierigkeiten. Einer der wichtigsten Parameter ist die Löslichkeit des Gases in der Flüssigphase.

Die Messung der Löslichkeit von nicht reaktiven Gasen in Flüssigkeiten bereitet keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Bei reaktiven Gasen hingegen ist die Konzentration des Gases im Inneren der Flüssigphase von Einflußgrößen wie Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Stoffübergangszahl und spezifischer Phasengrenzfläche abhängig.

Im vorliegenden Forschungsprojekt wurde die Löslichkeit von n-Butan und i-Butan in wässriger Schwefelsäure mit einer Schwefelsäurekonzentration von 0 mol/l bis 7 mol/l bestimmt.

Mit Hilfe dieser Meßergebnisse kann unter der Annahme, daß der Aktivitätskoeffizient für chemisch verwandte Gase für die verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen ähnlich ist, die Löslichkeit reaktiver Gase abgeschätzt werden.

Weiterhin wird gezeigt, daß die Anwendung der Hofstijzer- bzw. der Setschenow-Beziehung zur Berechnung der Löslichkeit von Gasen in wässriger Schwefelsäure nicht zu sinnvollen Ergebnissen führt.

13-338

H.Langemann, H.-J.Warnecke, W.Oertmann

Stochastische Ansätze zur Erfassung von Durchmischungsvorgängen in chemischen Reaktoren

Laufzeit: 1976-1978

Die in der Technischen Chemie üblicherweise verwendeten deterministischen Modelle reichen zur Beschreibung technisch chemischer Vorgänge dann nicht aus, wenn sie entweder zufälligen Einflüssen unterworfen sind oder solchen deterministischen Einflüssen unterliegen, die einer deterministischen Betrachtungsweise nur schwer oder gar nicht zugänglich sind und deshalb zufällig erscheinen.

Die dadurch erforderliche Erweiterung der deterministischen Modelle zu stochastischen Modellen führt zu Fragestellungen, deren Lösungen nur mit Hilfe von Elementen der Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik einerseits und der deterministischen Mathematik andererseits gefunden werden können. Am Beispiel der Durchmischung der nichtströmenden Flüssigphase einer Blasensäule wird der Übergang vom deterministischen Modell aufgezeigt. Dabei werden einige theoretisch schwer zu erfassende Probleme auf einer EDV-Anlage simuliert bzw. durch Anwendung von Monte-Carlo-Methoden gelöst.

Im experimentellen Teil werden die Durchmischungsvorgänge der nichtströmenden Flüssigphase einer Blasensäule mit Hilfe instationärer Markierungsmethoden untersucht. Dabei werden anhand umfangreicher Meßergebnisse die zufälligen Schwankungen der Flüssigphasekonzentration und des Durchmischungskoeffizienten untersucht.

Schließlich wird mit Hilfe der gemessenen und der simulierten Werte ein Vergleich zwischen den durch Experiment und Modell gewonnenen Daten vorgenommen.

Der Aufwand, den stochastische Modelle chemischer Reaktoren oder Systeme erfordern, dürfte dann gerechtfertigt sein, wenn die das jeweilige System charakterisierenden Parameter

unsymmetrische Verteilungen aufweisen.
Die Anwendung stochastischer Modelle erstreckt sich vorzugsweise auf Prozesse mit hinreichend großer Streuung.

13-339

H.Langemann, H.O.Lühr

Dynamisches Verhalten eines isothermen, isobaren eindimensionalen Gas-Feststoffadsorbers mit ruhender Feststoffphase, strömender Gasphase sowie reversiblen linearem Stoffaustausch

Laufzeit: 1978

Ausgehend von einem mathematischen Modell eines als eindimensional aufgefaßten Stoffaustauschers, hier einer Adsorptionskolonne, sollen instationäre Adsorptionsvorgänge in Gas-Feststoff-Systemen mit strömender Gasphase beschrieben werden. Die Konzentration des adsorbierten Stoffes in der strömenden Gasphase und in der Adsorptionsschicht wird in dimensionsloser Form berechnet und in zwei- bzw. dreidimensionaler Form in Abhängigkeit der Variablen, modifizierter Zeit Z und Stanton-Zahl St dargestellt. Um das mathematische Modell inhaltlich zu vereinfachen, wird von isothermen und isobaren Bedingungen ausgegangen, die im Experiment überprüft wurden. Im Meßprogramm wurden Impuls- und Sprungantworten des adsorbierfähigen Gases Methan im Helium/Methan/Molekularsieb 5 Å-System in vorgegebenen Höhen der Adsorberkolonne aufgenommen. Die zugehörigen Retentionszeiten wurden in die dimensionslose Zeit Z umgerechnet und aus einer graphischen Darstellung Stanton-Zahl $St = f(Z_{GM})$ dann die den Stoffübergang charakterisierende Stanton-Zahl für die entsprechende Reaktorhöhe entnommen.

13-340

H.Langemann, R.Eskuchen

Zur Kinetik der Siebvorgänge

Laufzeit: 1978

Ausgehend von einem mathematischen Modell, das aus einem System von Massenbilanzgleichungen in Form von gewöhnlichen Differentialgleichungen mit der Zeit als unabhängiger

Variablen besteht, wird die Zeitabhängigkeit des Sieb-
vorganges für die Siebutfaktionen auf den Sieben eines
Siebsatzes ermittelt. Diese Differentialgleichungssysteme
nehmen je nach den getroffenen Annahmen bezüglich der
Geschwindigkeitskonstanten für den Durchgang der Korn-
klassen durch die verschiedenen Siebe des Siebsatzes
unterschiedliche Formen an. Ziel der Arbeit ist die
Entwicklung kinetischer Modelle für die Zeitabhängig-
keit der Siebutfaktionen auf den Sieben eines Sieb-
satzes, die Lösung der erhaltenen Differentialgleichungs-
systeme, die experimentelle Bestimmung der Geschwindig-
keitskonstanten für den Durchgang der Kornklassen durch
die Siebe des Siebsatzes und die experimentelle Prüfung
der Anwendbarkeit der entwickelten kinetischen Modelle
auf den Siebvorgang in einem Siebsatz.

CHEMIE UND DIDAKTIK DER CHEMIE

Arbeitsgruppe A. Kettrup

D.Dirk, L.Esser, M.Grote, J.Henze, U.Kampschulze,
W.Maasfeld, K.-H.Ohrbach, W.Pötting, T.Seshadri,
H.Stenner

13-341

A.Kettrup

mit M.Grote, T.Seshadri

Synthese und praktische Erprobung chelatbildender
Ionenaustauscher zur Anreicherung und Bestimmung
von toxischen Schwermetallen in Wasser

Laufzeit: 1977-1980

Selektive, chelatbildende Moleküle werden durch chemische
Reaktion an Cellulose, makroporöses, aminomethyliertes
Polystyrol sowie an Silikagel fixiert. Die resultieren-
den Ionenaustauscher sind in der Lage, Edelmetalle,
Vanadium, Kupfer, Quecksilber, Cadmium und Chrom selektiv
zu binden und damit aus Abwasser zu entfernen.

Projekt im Rahmen des Forschungsschwerpunktes "Membran-
forschung"

Zusammenarbeit mit: D.Klockow (Univ. Dortmund,
Abtl. Analytische Chemie); D.Leyden (Univ. Colorado,
Colorado/USA)

Drittmittelförderung: Land NRW

13-342

A.Kettrup

mit W.Maasfeld

Rückstandsanalytik von Herbiziden in Ackerböden und
Wasser

Laufzeit: 1978-1981

Es werden Verfahren zur Anreicherung (Extraktion) und
Bestimmung (Hochdruck-Flüssigchromatographie und Gas-
chromatographie/Massenspektrometrie) von Phenylharn-
stoffherbiziden und ihren Metaboliten in Boden und
Wasser erarbeitet.

Zusammenarbeit mit: H.J.Jarczyk (Institut für Rückstands-
analytik, Biolog. Forschung der Bayer-AG Leverkusen);
I.Stöber (Landesanstalt für Wasser und Abfall des
Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf)

13-343

A.Kettrup

mit U.Kampschulze, J.Nolte (Univ. Dortmund),

W.Riepe (Univ. Dortmund)

Anreicherung, Trennung und Identifizierung von polaren
organischen Wasserinhaltsstoffen mit Hilfe von HPLC und
GC/MS sowie Aufbereitung der Analysendaten

Laufzeit: 1978-1981

Es wird ein Trennungsgang erarbeitet, um in komplexen
Abwasserproben polare organische Verbindungen durch
Ionenaustausch anzureichern und in Verbindungsklassen
zu fraktionieren.

Die einzelnen Fraktionen werden mit Hilfe der Hochdruck-
Flüssigchromatographie sowie der Gaschromatographie/
Massenspektrometrie identifiziert. Inzwischen sind
Trenn- und Bestimmungsmethoden für Monocarbonsäuren,
Phenoxyessigsäuren, Phenole und Aminosäuren gefunden
worden.

13-344

A.Kettrup, H.Stenner

Anreicherung und Bestimmung gesundheitsschädlicher
Arbeitsstoffe in Raumluft

Laufzeit: 1978-1982

Mit Hilfe von Kleinpumpen, die von Arbeitern während einer Arbeitsschicht getragen werden, lassen sich die in der Raumluft enthaltenen Schadstoffe in einem Adsorptionsröhrchen sammeln.

Ziel dieser Untersuchungen ist es, einerseits geeignete Adsorbentien zu erproben und andererseits mit Hilfe der Headspace-Chromatographie die Schadstoffe zu analysieren. Bisher wurden Bestimmungsmethoden für Phenol und Formaldehyd erarbeitet.

Zusammenarbeit mit: DFG-Senatskommission für gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Arbeitskreis Luftanalytik

13-345

A.Kettrup

mit D.Dirck, K.H.Ohrbach

Erarbeitung von Methoden zur Brandgasanalytik

Laufzeit: 1978-1981

Bei Bränden treten Pyrolysevorgänge an Holz, Kunststoffen und anderen Werkstoffen auf. Diese Pyrolysevorgänge, die zur Bildung von gasförmigen Schadstoffen führen, sollen mit Hilfe der Pyrolyse-Gaschromatographie; mit Hilfe der Kopplung von Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) und durch Differential-Thermoanalyse (DTA) untersucht werden.

13-346

A.Kettrup

mit W.Pötting

Entwicklung eines Experimentierbausatzes mit Versuchskartei zur Behandlung der organischen Chemie im Chemieunterricht S II

Laufzeit: 1976-1979

Es wird ein Gerätebausatz mit Versuchskartei für Lehrer- und Schülerversuche entwickelt, der in Grund- und Leistungskursen der Sekundarstufe II eingesetzt werden soll.

13-347

A.Kettrup

mit L.Esser

Erstellung eines Curriculums der Elektrochemie

Laufzeit: 1978-1981

Es wird ein curricularer Ansatz der Elektrochemie erarbeitet, der sowohl elektrische Meßverfahren, elektrochemische Analysenverfahren, energieliefernde Systeme als auch die Bereiche elektrochemischer Synthese- und Oberflächentechnik beinhaltet.

13-348

A.Kettrup

mit J.Henze

Erarbeitung eines Curriculums: Ökologie und Umweltschutz

Laufzeit: 1978-1982

Die Teilbereiche Luft, Wasser, Boden, Werkstoff-Recycling und Lärm sollen unter didaktischen und methodischen Gesichtspunkten für den Chemieunterricht aufbereitet werden. Experimentiergeräte werden entwickelt und Versuche erarbeitet.

VERÖFFENTLICHUNGEN

Bergmann, Karl

(mit H.Stegemeyer, R.Lorenz)

Verhalten kristallin-flüssiger Mischsyste me beim Phasenübergang cholesterisch-smektisch A; in: Berichte Bunsengesellschaft Physikalische Chemie 81, 1101 (1977)

(mit H.Stegemeyer)

Optical Properties of the Isotropic Mesophase Formed by Cholesteryl Esters; in: Berichte Bunsengesellschaft Physikalische Chemie 82, 1309 (1978)

Boos, Karl-Siegfried

(mit E.Schlimme, D.Bojanovski und J.Lüstorff)

Untersuchungen der mitochondrialen Adeninnucleotid-Translokation mit Nucleotidanaloga; in: Angewandte Chemie 89, 717 (1977) und Angewandte Chemie, International Edition, Englisch 16, 695 (1977)

(mit J.Köhrle und E.Schlimme)

Darstellung von [^{14}C]P¹,P⁵-Di-(adenosin-5'-)pentaphosphat durch direkte Umsetzung von [^{14}C]Adenosin-5'-diphosphat mit aktiviertem Adenosin-5'-triphosphat; in: Liebigs Annalen der Chemie (1977), 1160-1166

(mit H.Strotmann, S.Bickel-Sandkötter, K.Edelmann)

E.Schlimme und J.Lüstorff)

Studies on the tight adenine nucleotide binding site of chloroplast factor (CF1); in: Structure and Function of Energy-Transducing Membrans, Eds. K.van Dam und B.F.van Gelder, Bra Library Vol.14, Amsterdam, Oxford, New York 1977, S.307-317

(mit E.Schlimme und M.Ikehara)

Conformationally restricted adenine nucleotide analogues
in adenine nucleotide translocation; in: Zeitschrift
für Naturforschung 33c, 552 (1978)

(mit R.Bridenbaugh, R.Ronald und R.G.Yount)

Microsynthesis of photolabile 8-[(2³H)]Azidoadenosine
nucleotides; in: FEBS-Letters 91, 285 (1978)

Friedrich, Axel

(mit H.-P.Wirges und H.-J.Warnecke)

Determination of Density, Viscosity and Surface Tension
for the System Isobutene - Sulfuric Acid - tert. Butyl
Alcohol - Water; in: Journal of Chemical and Engineering
Data 22, 165 (1977)

Grote, Manfred

(mit A.Kettrup)

Spektroskopische Untersuchungen an substituierten
2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazonen; in: Monats-
hefte Chemie 107, 1391 (1977)

(mit A.Kettrup)

Isomere und tautomere Formen substituierter 1,5-
Diphenyl-3-phenyl-carbamoylformazane; in: Zeitschrift
für Naturforschung 31b, 1689 (1977)

(mit A.Kettrup)

Die Fragmentierung der Azo- und Hydrazontautomeren
von 2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazonen in der
Gasphase in Abhängigkeit von Substituenten; in: Zeit-
schrift für Naturforschung 32b, 863 (1977)

(mit A.Kettrup)

Substituierte 1,5-Diphenyl-3-phenylcarbamoylformazane
als Chelatbildner und photometrische Reagenzien für
Palladium; in: Fresenius' Zeitschrift für Analytische
Chemie 293, 115 (1978)

Hiltrop, Karl

(mit H. Stegemeyer)

Alignment of Liquid Crystals by Amphiphilic Monolayers;
in: Berichte Bunsengesellschaft Physikalische Chemie 82,
884 (1978)

(mit H. Stegemeyer)

Contact Angles and Alignment of Liquid Crystals; in:
Molecular Crystals and Liquid Crystals (Letters) 49,
61 (1978)

Kettrup, Antonius

(mit K. Striegler)

Kalorimetrische Bestimmung der Komplexstabilität von
Additionskomplexen des Antimon(V)-chlorids mit substi-
tuierten Acetessigsäureaniliden; in: Thermochemica
Acta 15, 147 (1977)

(mit M. Grote)

Spektroskopische Untersuchungen an substituierten
2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazonen; in: Monats-
hefte Chemie 107, 1391 (1977)

(mit M. Grote)

Isomere und tautomere Formen substituiertes 1,5-
Diphenyl-3-phenyl-carbamoylformazane; in: Zeitschrift
für Naturforschung 31b, 1689 (1977)

(mit M. Grote)

Die Fragmentierung der Azo- und Hydrazontautomeren von
2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazonen in der Gasphase
in Abhängigkeit von Substituenten; in: Zeitschrift für
Naturforschung 32b, 863 (1977)

(mit P. Ackermann, W. Riepe)

Massen-, NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen
an Berylliumchelaten substituierten Acetoacetaniliden;
in: Zeitschrift für Naturforschung, 33b, 183-189 (1978)

(mit M. Grote)

Substituierte 1,5-Diphenyl-3-phenylcarbamoylformazane
als Chelatbildner und photometrische Reagenzien für
Palladium; in: Fresenius' Zeitschrift für Analytische
Chemie 293, 115 (1978)

Kleinschmidt, Ernst

(mit D.Sellmann)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XX. Synthese und Eigenschaften von Rhenium-Komplexen mit N_2^- , $N_2H_2^-$, $N_2H_4^-$ und NH_3 -Liganden; in: Zeitschrift für Naturforschung 32b, 795 (1977)

(mit D.Sellmann)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XXI. Eisen-Komplexe mit Distickstoff- und Stickstoffwasserstoff-Liganden; Synthese und Eigenschaften von $[C_5H_5Fe(dppe)L]X$; (L = N_2 , N_2H_4 , NH_3 , CO, Aceton, THF, H^- ; X = Cl^- , PF_6^- ; dppe = $(C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5)_2$); in: Journal of Organometallic Chemistry 140, 211 (1977)

(mit D.Sellmann)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XXII. Synthese und Reaktionen von Cyclopentadienyldiphosphan-carbonyl-Eisen- und Chrom-Komplexen; in: Zeitschrift für Naturforschung 32b, 1010 (1977)

Lorenz, Rudolf

(mit H.Stegemeyer, K.Bergmann)

Verhalten kristallin-flüssiger Mischsysteme beim Phasenübergang cholesterisch-smektisch A; in: Berichte Bunsengesellschaft Physikalische Chemie 31, 1101 (1977)

Lüpke, Uwe

(mit F.Seela)

Mannich-Reaktion an 2-Aminopyrrolo[2,3-d]pyrimidin-4-on, dem Chromophor des Ribonucleosids "Q"; in: Chemische Berichte 110, 1462 (1977)

(mit F.Seela)

Einfache Bestimmung der Substituentenposition im Pyrrolring von Pyrrolo[2,3-d]pyrimidinen und 7-Desazapurinnucleosiden durch ^{13}C -NMR; in: Zeitschrift für Naturforschung 32b, 958 (1977)

Marsmann, Heinrich C.

(mit B.Heinz, U.Niemann)

^{29}Si -Kernresonanzuntersuchungen an N-Trimethylsilyl-substituierten Aminen und Amiden; in: Zeitschrift für Naturforschung 32b, 163 (1977)

(mit E.P.Flindt, H.Rose)

Synthese N-silylierter Phosphinime; in: Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 430, 155 (1977)

(mit K.Blaha, v. Chralovsky, J.Pola, J.Schranl)

Application of ^{29}Si -NMR to Analysis of silylated Amino Acids and related Compounds; in: Collection of Czechoslovak Chemical Communications 42, 1165 (1977)

(mit T.N.Mitchell)

Fourier Transform NMR-Studies of Organometallic Compounds I: ^{199}Hg , ^{29}Si , ^{13}C and ^1H NMR Spectra of Organosilyl and Organogermyl Mercurials; in: Journal of Organometallic Chemistry 150, 171 (1978)

Pollmann, Peter

(mit G.Scherer)

Pressure Induced Change of Order of Cholesteric-Smectic-A Phase Transition; in: Chemical Physics Letters 47, 286 (1977)

(mit G.Scherer)

Pressure Dependence of the Cholesteric Pitch Below and Above a Tricritical Point - Studies on Cholesteryl Myristate and Cholesteryl Oleyl Carbonate near the Cholesteric - to x Smectic c-A Phase Transition; in: Molecular Crystals and Liquid Crystals (Letters) 34, 189 (1977)

(mit G.Scherer)

Änderungen der Phasenübergangsordnung in flüssigen Kristallen bei hohen Drücken; in: Berichte Bunsengesellschaft Physikalische Chemie 82, 1254 (1978)

Rosemeyer, Helmut

(mit F.Seela)

Immobilisierung von Cytidin und Uridin über 2',3'-O-cyclische Acetalderivate an Agarose; in: Zeitschrift für Naturforschung 33c, 56 (1978)

(mit F.Seela)

5-Azido- ω -bromo-2-nitroacetophenone - a Crosslinking Reagent with Groups of Selective Reactivity; in: Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie 358, 129 (1977)

(mit F.Seela)

Substrate- and Product-Affinity Resins for Adenosine Deaminase obtained by Immobilisation of Adenosine and Inosine via 2',3' -cyclic Acetal Derivatives; in: Carbohydrate Research 62, 155 (1978)

Schlimme, Eckhard

(mit J.Köhrle und K.S.Boos)

Darstellung von [^{14}C] P¹,P⁵-Di-(adenosin-5'-)pentaphosphat durch direkte Umsetzung von [^{14}C]Adenosin-5'-diphosphat mit aktiviertem Adenosin-5'-triphosphat; in: Liebigs Annalen der Chemie (1977), 1160-1166

(mit K.S.Boos, D.Bojanovski und J.Lüstorff)

Untersuchungen der mitochondrialen Adeninnucleotid-Translokation mit Nucleotidanaloga; in: Angewandte Chemie 89, 717 (1977) und Angewandte Chemie, International Edition, Englisch 16, 695 (1977)

(mit J.Köhrle und J.Lüstorff)

P¹,P⁵-Di-(adenosine-5'-) pentaphosphate: Is this adenylate kinase inhibitor substrate for mitochondrial processes? in: Zeitschrift für Naturforschung 32c, 786 (1977)

(mit H.Strotmann, S.Bickel-Sandkötter, K.Edelmann, K.S.Boos und J.Lüstorff)

Studies on the tight adenine nucleotide binding site of chloroplast factor (CF1); in: Structure and Function of Energytransducing Membrans, Eds. K. van Dam und B.F. van Gelder, BBA LIBRARY Vol.14, Amsterdam, Oxford, New York 1977, S.307-317

(mit D.Bojanovski, M.Bojanovski, C.S.Wang, P.Alaupovic,
W.Foldhard und I.Pilz)

Structural integrity of the mitochondrial adenine
nucleotide carrier; in: Protides of the Biological
Fluids, Proceedings of the XXVth Colloquium, Ed. H.
Peeters, Oxford, New York 1978, S.37-41

Darstellung von (9- β -D-Ribofuranosyl)-s-triazolo[1,2a]-
purin-6-on durch Cyclisierung von N-1-Aminoguanosin;
in: Zeitschrift für Naturforschung 33c, 326 (1978)

(mit K.S.Boos und M.Ikehara)

Conformationally restricted adenine nucleotide analogues
in adenine nucleotide translocation; in: Zeitschrift
für Naturforschung 33c, 552 (1978)

(mit E.Schott)

β -Nicotinamide- α -adenine dinucleotide: Synthesis and
properties of a coenzyme analogue; in: Hoppe-Seyler's
Zeitschrift für physiologische Chemie 359, 1675 (1978)

Chemische Struktur und Information: Dargestellt am
Beispiel des Adeninnucleotids und seines ribosering-
offenen Analogons; in: Beiträge zur Chemischen
Kommunikation in Bio- und Ökosystemen, hrsg. von der
Gesamthochschule Kassel, Kassel 1978, S.35-56

Schott, Eberhard

(mit E.Schlimme)

β -Nicotinamide- α adenine dinucleotide: Synthesis
and properties of a coenzyme analogue; in: Hoppe-
Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie
359, 1675 (1978)

Seela, Frank

(mit U.Lüpke)

Mannich-Reaktion an 2-Aminopyrrolo[2,3-d]pyrimidin
-4-on, dem Chromophor des Ribonucleosids "Q", in:
Chemische Berichte 110, 1462 (1977)

(mit H. Rosemeyer)

5-Azido- ω -bromo-2-nitroacetophenone - a Crosslinking Reagent with Groups of Selective Reactivity; in: Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie 358, 129 (1977)

(mit F. Hansske, K. Watanabe u. F. Cramer)

Introduction of Antigene Determining 2,4-Dinitrophenyl Residues into 4-Thiouridine, N³-(3-L-Amino-3-carboxypropyl)uridine and tRNA^{Phe}_{E.coli}; in: Nucleic Acids Research 4, 711 (1977)

(mit U. Lüpke)

Einfache Bestimmungen der Substituentenposition im Pyrrolring von Pyrrolo[2,3-d]pyrimidinen und 7-Des-azapurinnucleosiden durch ¹³C-NMR; in: Zeitschrift für Naturforschung 32b, 958 (1977)

(mit F. Hansske, K. Watanabe u. F. Cramer)

Photolabile and paramagnetic derivatives of the nucleoside X and of E.coli tRNA^{Phe}; in: Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie 359, 1412 (1978)

(mit H. Rosemeyer)

Immobilisierung von Cytidin und Uridin über 2',3'-O-cyclische Acetalderivate an Agarose; in: Zeitschrift für Naturforschung 33c, 56 (1978)

(mit R. Richter)

Aminomethylierung von 3,7-Dihydropyrrolo[2,3-d]pyrimidinen an C-5 - ein Weg zur Synthese von Aglycon-Analoga des Nucleosids "Q"; in: Chemische Berichte 111, 2925 (1978)

(mit D. Adamiak, M. Noltemeyer u. W. Sängler)

X-Ray Structure of 2',3'-O-(2-Carboxyethyl)ethylidene-adenosine - a Spacer extended Ligand for Affinity Resins; in: Zeitschrift für Naturforschung 33c, 169 (1978)

(mit H. Rosemeyer)

Substrate- and Product-Affinity Resins for Adenosine Deaminase obtained by Immobilisation of Adenosine and Inosine via 2',3'-cyclic Acetal Derivatives; in: Carbohydrate Research 62, 155 (1978)

(mit U. Lüpke)

Seltene Nucleoside; in: Chemie in unserer Zeit 12, 189 (1978)

Sellmann, Dieter

Syntheses, Properties and Reactions of Dinitrogen, Diimine, Hydrazine and Ammonia Transition Metal Complexes; in: Recent Developments in Nitrogen/fixation, Ed. by W. Newton, J.R. Postgate and C. Rodriguez-Barrneco, London 1977, S.60-67

(mit K.Jödden)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XIX.

$[n-C_5H_5(CO)_2Mn-N_2-Cr(CO)_5]$, ein Komplex mit brückenbildendem Diazen und zwei verschiedenen Koordinationszentren; in: Angewandte Chemie 89, (1977) und Angewandte Chemie, International Edition, Englisch 16, 464 (1977)

(mit E.Kleinschmidt)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XX.

Synthese und Eigenschaften von Rhenium-Komplexen mit N_2^- , $N_2H_2^-$, $N_2H_4^-$ und NH_3 -Liganden; in: Zeitschrift für Naturforschung 32b, 795 (1977)

(mit E.Kleinschmidt)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XXI.

Eisen-Komplexe mit Distickstoff- und Stickstoffwasserstoff-Liganden; Synthese und Eigenschaften von $[C_5H_5Fe(dppe)L]X$; (L = N_2 , N_2H_4 , NH_3 , CO, Aceton, THF, H^- ; X = Cl^- , PF_6^- ; dppe = $(C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5)_2$); in: Journal of Organometallic Chemistry 140, 211 (1977)

(mit E.Kleinschmidt)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XXII.

Synthese und Reaktionen von Cyclopentadienyldiphosphan-carbonyl-Eisen- und Chrom-Komplexen; in: Zeitschrift für Naturforschung 32b, 1010 (1977)

(mit W.Weiss)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XXIII.

Erste Reaktion des N_2 -Liganden mit Basen: Reduktion von koordiniertem Distickstoff durch nukleophilen Angriff; in: Angewandte Chemie 89, 918 (1977) und Angewandte Chemie, International Edition, Englisch 16, 880 (1977)

(mit H.Binder)

Röntgen-Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Pentacarbonyl-Chrom- und Wolfram-Komplexen mit Stickstoffliganden; in: Zeitschrift für Naturforschung 33b, 173 (1978)

(mit P.Kreutzer und E.Unger)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XXIV.
Über die Koordination von Kohlenmonoxid an Bis-(Dithiolato)-Eisen-Komplexen; in: Zeitschrift für Naturforschung 33b, 190 (1978)

(mit A.Brandl und R.Endell)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XXV.
Wolfram-Carbonyl-Komplexe mit Stickstoff-Wasserstoffliganden; in: Zeitschrift für Naturforschung 33b, 542 (1978)

(mit W.Weiss)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XXVI.
Konsekutiver nukleophiler und elektrophiler Angriff auf N_2 -Liganden: Synthese von Azomethan aus molekularem Stickstoff; in: Angewandte Chemie 90, 295 (1978)
und Angewandte Chemie, International Edition, Englisch 17, 269 (1978)

(mit W.Weiss)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XXVII.
Reduktion von Distickstoff- zu Diazen-Liganden durch konsekutiven nukleophilen und elektrophilen Angriff; in: Journal of Organometallic Chemistry 160, 183 (1978)

(mit P.Kreutzer, G.Huttner und A.Frank)

Reaktionen an komplexgebundenen Liganden XXVIII.
 N_2H_4 - Koordination an Eisen-Schwefel-Zentren: Synthese und Struktur von $[N(C_4H_9)_4]_2[\mu-N_2H_4\{Fe(S_2C_6H_4)_2\}_2]_2$;
in: Zeitschrift für Naturforschung 33b, 1341 (1978)

Seshadri, Tarimala

(mit D.Kummer)

Darstellung und Eigenschaften der Kationischen Bis-2,2'-Bipyridin-Siliciumkomplexe $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]^{27}_2$ und $[\text{SiF}_2\text{bipy}_2]^{27}_2$; in: Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 428, 129 (1977)

Bis-(1,10-phenanthrolin)-komplexe des Siliciums. Darstellung, Struktur und Eigenschaften; in: Chemische Berichte 110, 2355 (1977)

Hexa-(Pyridin-N-oxid) Silicium tetrajodid $[\text{Si}(\text{PyO})_6]\text{I}_4$, ein Komplex des Siliciums mit sechs Neutral-Liganden; in: Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 432, 147 (1977)

1,10-Phenanthrolin-N-Oxid Komplexe von Halogenosilanen; in: Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 432, 153 (1977)

(mit D.Kummer u. K.Geißler)

Cationic 2,2-Bipyridin complexes of halogeno- and organohalogenosilanes. Syntheses, Structure and Properties. VIIIth International conference on organometallic chemistry, September 12-16, 1977, Kyoto, Japan, Abstract No. 5A03, S.81

(mit D.Kummer und K.Geißler)

Bis-(2,2-bipyridin)-komplexe des Siliciums. Direkt Synthese, Struktur und Eigenschaften; in: Chemische Berichte 110, 1950 (1977)

Stegemeyer, Horst

(mit R.Lorenz, K.Bergmann)

Verhalten kristallin-flüssiger Mischsysteme beim Phasenübergang cholesterisch-smektisch A; in: Berichte Bunsengesellschaft Physikalische Chemie 81, 1101 (1977)

Flüssige Kristalle: Strukturen, Eigenschaften und Bedeutung; in: Vortrag der Rheinisch-Westfälischen Akademie der Wissenschaften 273, 41 (1978)

(mit K.Hiltrop)
Alignment of Liquid Crystals by Amphiphilic Monolayers;
in: Berichte Bunsengesellschaft Physikalische Chemie
82, 884 (1978)

(mit H.Finkelmann)
Temperature Dependence of the Intrinsic Pitch in Induced
Cholesteric Systems; in: Berichte Bunsengesellschaft
Physikalische Chemie 82, 1302 (1978)

(mit K.Hiltrop)
Contact Angles and Alignment of Liquid Crystals; in:
Molecular Crystals and Liquid Crystals (Letters) 49,
61 (1978)

(mit K.Bergmann)
Optical Properties of the Isotropic Mesophase Formed
by Cholesteryl Esters; in: Berichte Bunsengesellschaft
Physikalische Chemie 82 1309 (1978)

Sucrow, Wolfgang

(mit U.Klein)
Einige Reaktionen von Hydroxycarbonsäuredimethylamiden;
in: Chemische Berichte 110, 994 (1977)

(mit W.Littmann und B.Radüchel)
Die Synthese von Citrostadienol, Lophenol und 24-
Methylenlophenol; in: Chemische Berichte 110, 1523 (1977)

(mit W.Littmann)
Die Synthese von (24(28)Z)-5 α -Stigmasta-7,9 (11), 24
(28)-trien-3 β -ol; in: Chemische Berichte 110, 1607 (1977)

(mit U.Klein)
Darstellung von Hydroxysulfonsäuredimethylamiden; in:
Chemische Berichte 110, 1611 (1977)

(mit U.Klein)
Notiz zur Thermolyse von (17S)-3-Methoxyspiro(1,3,5,
(10)-östratrien-17,2'-oxiran); in: Chemische Berichte
110, 2401 (1977)

(mit L.Zühlke, M.Slopianka u. J.Pickardt)

Stabile Borane aus Enhydrazonen; in: Chemische Berichte 110, 2818 (1977)

(mit U.Sandmann)

Synthesis of Indazoloquinones; in: Chimia 31, 49 (1977)

(mit A.Fehlauer u. U.Sandmann)

Einige weitere Indazol-Derivate; in: Zeitschrift für Naturforschung 32b, 1072 (1977)

(mit M.Slopianka)

Pyrazolium-Betaine aus 1,1-Dialkylhydrazinen und Acetylen-carbonsäureestern; in: Chemische Berichte 111, 780 (1978)

(mit M.Slopianka u. H.-J.Vetter)

Pyrazolinium-Betaine aus 1,1-Dimethylhydrazin und 3-Phenylglycidsäureestern; in: Chemische Berichte 111, 791 (1978)

(mit V.Bardakos)

Lactame aus 1,2,3,9,-Tetrahydro-4H-carbazol-4-onen; in: Chemische Berichte 111, 853 (1978)

(mit V.Bardakos)

Lactame aus 1,5,6,7-Tetrahydro-4H-indol-4-onen; in: Chemische Berichte 111, 1780 (1978)

Warnecke, Hans-Joachim

(mit H.P.Wirges und A.Friedrich)

Determination of Density, Viscosity and Surface Tension for the System Isobutene - Sulfuric Acid - tert. Butyl Alcohol - Water; in: Journal of Chemical and Engineering Data 22, 165 (1977)